

大気環境中における硫酸塩および硝酸塩の動態 (第2報)

芳住 邦雄 渡辺 武春 朝来野 国彦

1 はじめに

大気環境中の硫酸塩および硝酸塩は、粒子状物質構成成分中の二次生成物質として重要なものと考えられている。従来、ハイボリウムサンプラー等によるトータル濃度としてのそれらについての報告は、広範になされてきたが、粒径分布に関する情報は、相対的に少ない現状にある^{1)~6)}。前報では、千代田区有楽町の公害研究所、多摩市愛宕神社の多摩測定室および小笠原諸島父島の亜熱帯農業センターにおいて、アンダーセンサンプラーを用いて粒子状物質の捕集を行い、その硫酸塩および硝酸塩粒径分布の特性を明らかにした。

本報告では、さらに一歩進めて、硫酸塩におけるカウンターイオンとのバランスおよび硝酸塩におけるその相違による熱的安定性に着目して、それらの化学的形態を検討することを第一の目的としている。従来、硫酸塩および硝酸塩の詳細な構造についての検討は、定性的な議論を中心とした限られた報告^{7)~9)}しかなく、本研究での定量的な評価は、エアロゾルのキャラクタリゼーションにとって有為な情報を提供するものと考えられる。第二には、こうした手法に基づき、東京都内における硫酸塩および硝酸塩の地域特性を検討することによって、それらの生成機構について明らかにすることを目的としている。本研究では、特に、夏期におけるその特徴を検討することに主眼をおいた。何故ならば、本研究で試料採取を行った三地点は、夏期における大気汚染物質の一般的な移流の方向に対応することと共に、図1に示すように、粒子状物質の濃度は、夏期において二次生成物質の寄与の少なくないことをうかがわせるからである。

すなわち、図1は、東京都内の一般大気環境測定局35か所における昭和55-57年の3か年の夏期7月の浮遊粒子状物質平均濃度¹⁰⁾の地域分布である。ほぼ光散乱ダスト計によるものであり、F値補正が施されている。5

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ の間隔で等濃度線を引いてみると、東京都の東部地域では $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下と低濃度であり、西部に移動するにつれて高濃度となっている傾向が認められる。武蔵野、府中、東大和、清瀬などで $55 \sim 58 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の高濃度となっている。直接的な発生源がより少ないとみられる郊外地域で夏期に高いことが認められることは、二次生成による粒子生成が影響を与えていることを示唆すると考えられる。これらの地域は、オキシダントの高濃度地域と概略対応している。なお、都心部の都庁前、文京および板橋で濃度が高いのは、測定局近傍での発生源の影響を直接受けているためのものである。

一方、同様の整理を昭和55-57年の冬期12月について行った結果¹¹⁾では、夏期に比べて大気安定度が高いという冬期一般の特徴を反映して、全般に、 $40 \sim 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の高濃度となることが示されている。夏期と異なり、一般に南部よりも北部の方が高濃度となる分布が認められ、特に、足立、板橋、練馬北で高濃度となっている。

2 実験方法

(1) 試料採取

粒子状物質の採取は、アンダーセンサンプラーを用いて行い、所定流量 $28.3 \text{ l}/\text{min}$ に設定し、各段の捕集面およびバックアップフィルターには、石英フィルター(Pallflex 2500 QAST)を使用した。測定地点は、千代田区有楽町の旧公害研究所屋上、多摩市愛宕神社の多摩測定室および奥多摩町小河内貯水池管理事務所の三か所である。試料採取は、昭和59年8月に行った。旧公害研究所は都心部の汚染地域にあり、多摩測定室は、発生源の直接的影響は少ないが光化学大気汚染を比較的蒙る郊外住宅地域にあり、小河内は、これら二地点に比べ清浄地域とも言うべき山岳地域に位置している。

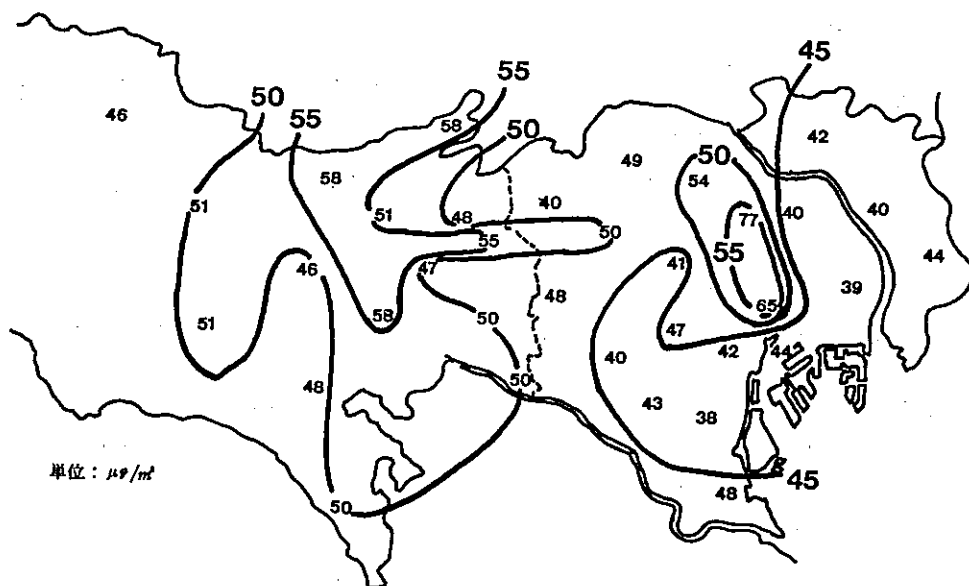


図1 浮遊粒子物質の夏期における東京都内濃度分布

(2) 試料の抽出および分析

フィルターに捕集した粒子状物質試料は、温度20℃、湿度50%の恒温槽に24時間放置して重量秤量後、化学分析に供した。各フィルター試料を1/4に分割し共栓付き100mlフラスコに入れ、蒸留水15mlを加えて1時間振盪し水溶性成分の抽出を行った。

この一部を陽イオン交換樹脂(Dowex 50W)処理をして、それから3mlの試料溶液を採り、pH5.2の緩衝液0.1mlおよびイソプロピルアルコール(IPA)12.4mlを加えて、クロラニル酸バリウム法により硫酸塩の分析を行った。

アンモニウムイオンの分析は、インドフェノール法¹³⁾で行い、いずれの場合にも、分光計には、島津自記分光光度計MPS-5000を用いた。

硝酸塩の分析は、りん酸90%、硫酸第一鉄アンモニウム0.2%、モリブデン酸アンモニウム0.1%の水溶液中で硝酸塩を一酸化窒素ガスに還元して、化学発光法のNO_x計で測定するNO還元化学発光法により分析した。NO_x計にはベックマン952型を用いた。分析装置の構成は、既報に述べたとおりである。

硝酸アンモニウムおよび硝酸ナトリウムの分離定量は後述のとおり、それらの熱的な安定性の差に基づいて行^{15)~19)}った。

3 実験結果および考察

(1) 硝酸アンモニウムおよび硝酸ナトリウムの分離定量方法の検討

フィルター試料を電気炉で加熱処理することによって昇華性硝酸塩と非昇華性硝酸塩の分離を行った。前者はNH₄NO₃に、後者はNaNO₃に昇華される。すなわち流速1ℓ/minのN₂ガスキャリアーの下で加熱により昇華する硝酸塩を、蒸留水10mlを含む水冷したインビンジャーに捕集し、その硝酸塩濃度の分析により昇華性硝酸塩の定量を行った。また、同一ロットのフィルター試料を加熱処理なしに分析した結果から前記の昇華性硝酸塩を差し引いた値を以て非昇華性硝酸塩と考えた。

図2は、標準NH₄NO₃試料を用いて、電気炉での加熱昇華過程での回収特性を検討した結果である。特級NH₄NO₃を蒸留水に溶解し、一定量の溶液をテフロンフィルターにマイクロシリンジで滴下し、室温で乾燥して標準試料を調製した。加熱条件は、1ℓ/minのN₂雰囲気中で160℃30分間である。図2に示されているように、ほぼ原点を通過する高い相関係数の直線回帰式が求められ、その傾きはほぼ1である。したがって硝酸塩の回収率は前述の加熱条件で100%であると結論できる。さらに、同様の原点を通過する直線回帰が、NH₄⁺についても得られ、また、回収されたNO₃⁻とNH₄⁺の間には等モル関係が成立した。したがって、本研究の条件では、

は、 NH_4NO_3 の NH_3 および HNO_3 への解離が支配的な反応であり、 NO あるいは N_2O への分解は無視する程度であると考えられる。

図3は、160℃における加熱時間と硝酸塩回収量の関係である。試料としては、昭和57年10月2-3日の24時間捕集したハイポリウムフィルターから直径1.5cmの円型試料を切り出して用いた。1時間の加熱で十分な量の昇華性硝酸塩が回収されることがわかる。160℃における NH_4NO_3 の平衡蒸気圧は、604ppmと計算できる¹⁵⁾。したがって、平衡論からは、1ℓ/minの N_2 気流中ではほぼ瞬時に昇華反応を終了するはずである。しかし、実際には、30分間の加熱では不充分のようにみえる。この結果は、環境試料の NH_4NO_3 の昇華は、他のエアロゾル物質に取り巻かれているために、拡散過程によって制御されていることを示すものと思われる。一方、 NH_4^+ については、 NO_3^- に対して過剰の NH_4^+ 量が冷却トラップに捕集された。これはエアロゾル中に存在する NH_4Cl および $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ が加熱処理によって NH_3 を放出するためと考えられる。

さらに、加熱時間を1時間と一定にして加熱温度による回収量への影響を検討したところ、50℃では、ほとんど昇華がみられないが温度と共に回収量は増加し、160℃で最大量となることが認められた。

一方、昇華回収された硝酸塩量とフィルター上に残留した硝酸塩量の和に基づく回収率は、120℃までの加熱温度範囲では、ほぼ100%であった。しかし、さらに温度が上昇するにつれて回収率はしだいに低下し、最終的には280℃でフィルター上の残留硝酸塩は零となった。これらの結果は、大気エアロゾルの加熱において硝酸塩の NO ないしは N_2O への分解が、高温となるほど昇華と共に競争的に生じていることを示唆するものと思われる。従来、 NO への分解については、Moskowitz²⁰⁾およびSpicer²¹⁾らが、500℃以上の高温で硝酸塩が定量的に NO へ熱分解することを硝酸塩の分析に応用して示している。より低温で、より長時間加熱処理を行えば、硝酸塩収支は改善されると思われるが、試料の処理に時間がかかりすぎて便宜ではない。

結論としては、前述のとおり160℃で1時間の加熱が最適条件と思われる。本研究でも、昇華それ自体は、他の副反応に比較して迅速に進行することがうかがわれるのであり、昇華性硝酸塩が昇華する以前に NO 等に分

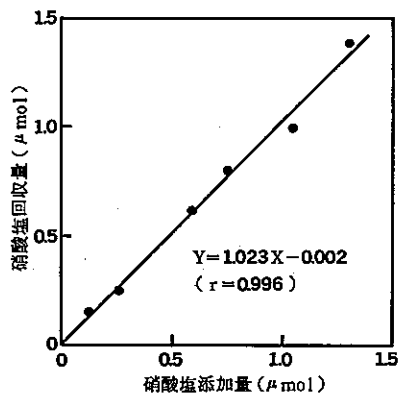


図2 試薬 NH_4NO_3 の加熱気化における硝酸塩回収特性 (窒素気流中160℃30分間加熱処理)

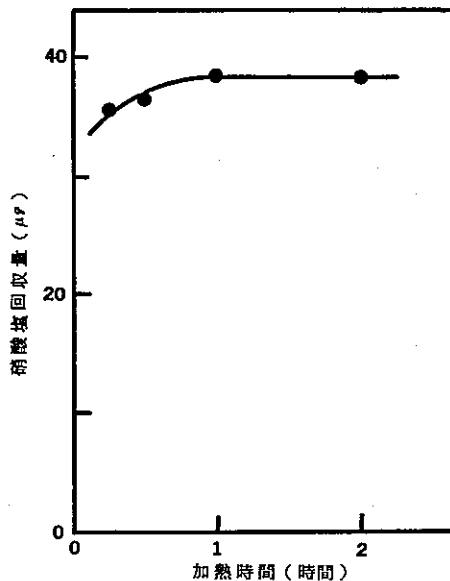


図3 昇華性硝酸塩の回収における加熱時間依存性 (ハイポリウムフィルターを用いて窒素気流中160℃加熱処理)

解することによる分析誤差は、前述の最適温度ではそれほど大きくないものとみて差支えないと考えられる。したがって、非昇華性硝酸塩の評価は、加熱処理を行わないフィルター上の硝酸塩の分析から得られたトータル硝酸塩量から昇華性硝酸塩量を差し引いた値によることが妥当であると結論できる。

(2) 粒子状物質中の硫酸塩の粒径分布

図4、図5および図6には、それぞれ、有楽町、多摩市および小河内における硫酸塩およびアンモニウムの粒径分布を示した。有楽町および多摩市における硫酸塩は、微小粒子範囲($\leq 2 \mu\text{m}$)における支配的な大きなピークと粗大粒子範囲($> 2 \mu\text{m}$)における小さなピークによって構成される二山型の粒径分布となっていることが認められる。一方、小河内における硫酸塩は、一山型に近い粒径分布をしていると言えそうである。

従来より、Kadowaki⁷⁾あるいはHeringおよびFriedlander³⁾が示しているように硫酸塩は、微小粒径に分布を有し、これは SO_2 のガス-粒子転換によって生じると説明されている。本研究における微小粒子中の硫酸塩濃度は、有楽町で $7.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、多摩市で $1.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ および小河内で $4.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。こうした微小粒径範囲における硫酸塩の距離減衰がそれほど顕著でないことは、注目すべき特徴と思われる。むしろ、この結果では、都心から30 km離れた郊外に位置する多摩市における濃度レベルが、都心にある有楽町での結果よりも高くなっている。都心から70 km離れた山岳地域にある小河内でのレベルは、都心の有楽町で得られた値の約半分である。こうした結果は、Endlichら²²⁾などが論じているように、 SO_2 から硫酸塩への転換速度が、硝酸塩生成に比較して遅いという事実と一致すると考えられる。したがって、硫酸塩レベルは、都心部とそこからやや離れた地点の間での変化は小さいことになる。さらに、硫酸塩の寿命が長いことによるバックグラウンドレベル²³⁾は、遠隔地における硫酸塩レベルを高くする一因となっているのかもしれない。

アンモニウムの粒径分布についてみると、アンモニウムは微小粒径範囲に集中していることが認められ、これは、その粒径範囲に存在する硫酸塩とよく対応していることがわかる。したがって、この結果は、微小粒径範囲の硫酸塩は、主として $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ および NH_4HSO_4 から構成されていることを示していると考えてよさそうである。

一方、粗大粒径範囲における硫酸塩については、海岸から約5 km離れた都心部の有楽町における硫酸塩レベルが最も高いことが認められる。内陸部の多摩市では、粗大粒径の硫酸塩は、都心部における値の45%にまで減少している。さらに、小河内では減少し、分布型におい

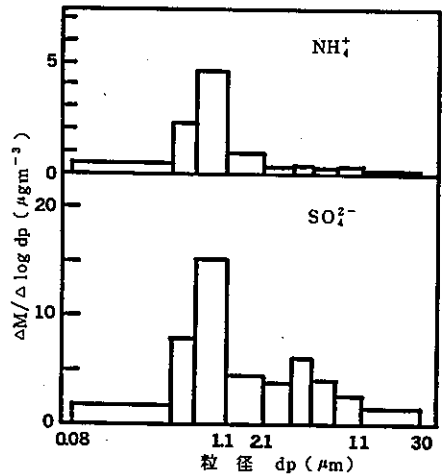


図4 有楽町における硫酸塩およびアンモニウムの粒径分布

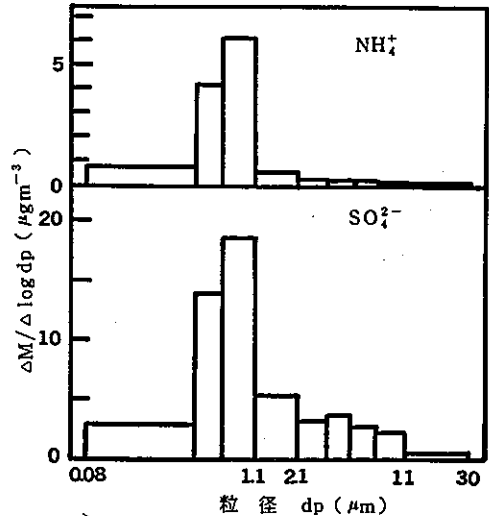


図5 多摩市における硫酸塩およびアンモニウムの粒径分布

てはピークというよりはショルダーとなっている。粗大粒子の起源として、二次生成の硫酸塩以外のものに求めざるを得ないが、海塩粒子起源の硫酸塩としては、おおよそ1/3程度しか説明できない。これは、同時に測定した塩素イオン量から評価したものである。残りの硫酸塩は、コンクリートやアスファルトの磨耗によって生じる道路粉塵中の硫酸塩(おそらくは硫酸カルシウム)²⁴⁾に帰結されるべきものと考えられる。この解釈は、交通量の多い都心部で粗大粒子が高い結果と矛盾するものではない。

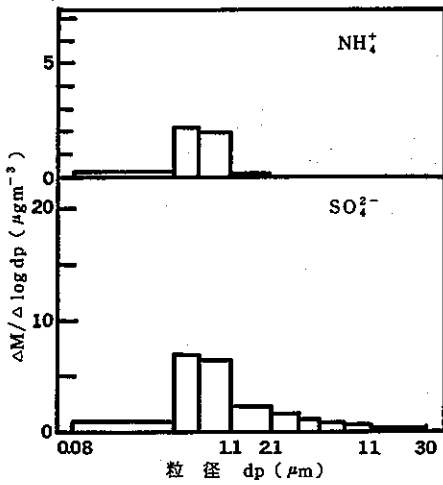


図6 小河内における硫酸塩およびアンモニウムの粒径分布

(3) 粒子状物質中の硝酸塩の粒径分布

図7、図8および図9は、それぞれ有楽町、多摩市および小河内における硝酸塩の粒径分布である。これまでに、Kadowaki およびMoskowitzは大気エアロゾル中の硝酸塩は、 NH_4NO_3 および NaNO_3 より構成されることを、それぞれ、硝酸塩の粒径分布の季節変化および地域変化に基づいて論じている。本研究でも、トータル硝酸塩の粒径分布は、いずれの地点でも二山型の分布形となることが示されており、粗大粒径でのピークが大きく微小粒径でのピークは小さい結果となっている。これらは、Kadowakiが示しているように夏期における典型的な硝酸塩分布と考えることができる。

各地点とも、各図の最上および中間の欄に示したとおり、トータル硝酸塩は、粗大粒径にピークを有して一山型に分布している NaNO_3 と微小粒径にピークを有して一山型に分布している NH_4NO_3 とから成っていることがわかる。したがって、トータル硝酸塩は、両方の硝酸塩が重なり合って二山型に分布していると観測されることになる。

粗大粒子中の NaNO_3 の粒径分布は、海塩粒子と NO_2 あるいは HNO_3 との反応を考慮することによって理解しうる。事実、 NaNO_3 レベルは、海岸近くに位置する有楽町で高いことが観測されており、内陸部の多摩市では減少している。さらに、山岳地域の小河内では格段と減少している。これらは、内陸部輸送に関する海塩粒子の挙動の影響が表われているものと考えられる。

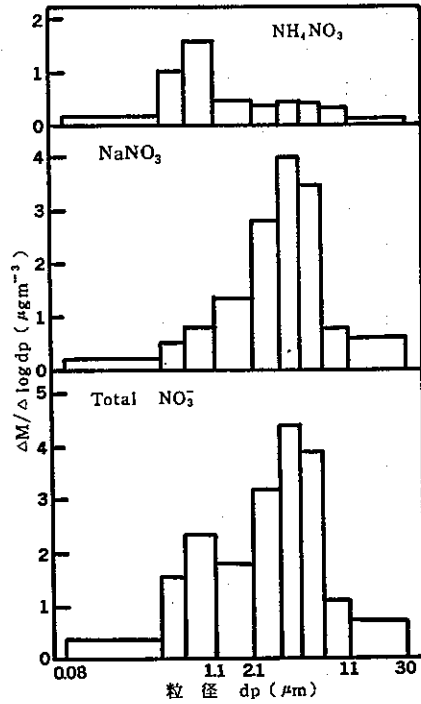


図7 有楽町における硝酸塩の粒径分布

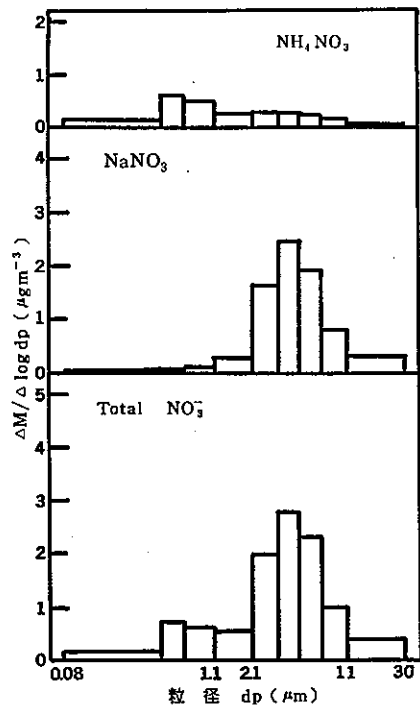


図8 多摩市における硝酸塩の粒径分布

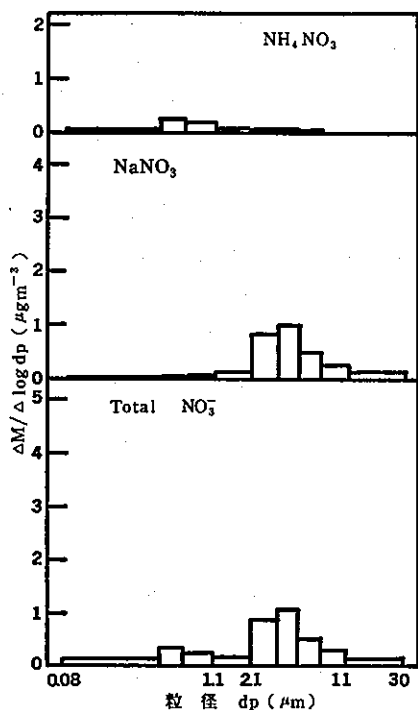


図9 小河内における硝酸塩の粒径分布

一方、 NH_3 と光化学過程に由来する HNO_3 との反応で生成するとみられる NH_4NO_3 のレベルは、別報で示した冬期における値に比べて低いと言える。これは、夏期には環境中の温度が高いために NH_4NO_3 の蒸気圧が高くなり、 NH_4NO_3 が解離して気相物質として存在するためと思われる。さらに、内陸部への輸送中における NH_4NO_3 のガス化は、 NH_4NO_3 レベル減少の要因となっているかもしれない。というのは、 HNO_3 は反応性が高く大気中で除去されやすいと考えられるからである。すなわち、 NH_4NO_3 レベルは、 HNO_3 の除去速度が他の関連化学種より大きいことが一因となって遠隔地域までの間に除去される可能性がある。図7から図9までに示した結果は、こうした議論の有効性を示す証左とも考えられる。事実、小河内では、 NH_4NO_3 レベルは、 NaNO_3 レベルよりもかなり低くなっている。

4 まとめ

硫酸塩および硝酸塩の化学的形態を、それぞれ、カウンターイオンとのバランスおよびカウンターイオンの違いによる熱的安定性の観点から明らかにしながら、東京

都内における地域分布の把握を行い、その生成要因を検討した。

硝酸塩中の NaNO_3 と NH_4NO_3 の分離定量は、電気炉を用いて窒素気流中で加熱処理して行いうることが示され、その際の最適条件が明らかにされた。

粒子状物質中の硫酸塩は、粗大粒径範囲における小さなピークと微小粒径範囲における支配的なピークにより構成される二山型分布となっていることが観察された。前者は、海塩粒子および道路粉塵に由来する Na_2SO_4 および CaSO_4 より成るものと推定された。また後者は、 SO_2 のガス-粒子転換に由来する $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ および NH_4HSO_4 より成るものと推定された。

一方、硝酸塩は、粗大粒径範囲における支配的なピークと微小粒径範囲における小さなピークにより構成される二山型分布となっていることが認められた。前者は、海塩粒子と NO_2 あるいは HNO_3 との反応に由来する NaNO_3 に、後者は、 NH_3 と HNO_3 との反応に由来する NH_4NO_3 に帰結された。

海塩粒子や道路粉塵に関連する硫酸塩および硝酸塩のレベルは、海岸より内陸部へ入るにつれて減少することが認められた。しかし、二次生成に由来するとみられる微小粒径の硫酸塩の距離減衰傾向は、それらに比較して強くはなかった。一方、大気中での HNO_3 の除去は、遠隔地における NH_4NO_3 のレベルを減少させる要因の一つと考えられた。

参 考 文 献

- 1) D.A.Lundgen: Atmospheric aerosol composition and concentration as a function of particle size and of time, J. Air Pollut. Control Assoc. 20, 603(1970)
- 2) S.Kadowaki: Size distribution of atmospheric total aerosols, sulfate, ammonium and nitrate particulates in the Nagoya area, Atmos. Environ. 10, 39 (1976)
- 3) S.V.Hering and S.K.Friedlander: Origins of aerosol sulfur size distributions in the Los Angeles basin, Atmos. Environ. 16, 2647(1982)
- 4) P.V.Hobbs and D.A.Hegg: Sulfate

- and nitrate mass distributions in the near fields of some coal-fired power plants, *Atmos. Environ.* 11, 2657(1982)
- 5) R.M.Harrison and C.A.Pio: Size-differentiated composition of inorganic atmospheric aerosols of both marine and polluted continental origin, *Atmos. Environ.* 17, 1733(1983)
- 6) 芳住邦雄他: 大気環境中における硫酸塩および硝酸塩の動態, 東京都公害研究所年報 1985, 78 (1985)
- 7) S.Kadowaki: Size distribution and chemical composition of atmospheric particulate nitrate in the Nagoya area, *Atmos. Environ.* 11, 671(1977)
- 8) D.R.Cronn et al.: A survey of the molecular nature of primary and secondary components of particles in urban air high-resolution mass spectrometry, *Atmos. Environ.* 11, 929(1977)
- 9) Y.Mamane and R.F.Pueschel: A method for the detection of individual nitrate particle, *Atmos. Environ.* 14, 629(1979)
- 10) 東京都環境保全局大気保全部: 大気汚染常時測定局測定結果報告(昭和57年度経年報)
- 11) 芳住邦雄: 東京都における浮遊粒子状物質汚染の地域特性, 大気汚染学会関東支部エアロゾル分科会講演会要旨集(昭和60年1月)
- 12) H.N.S.Schafer: An improved spectrophotometric method for the determination of sulfate with barium chloranilate as applied to coal ash and related materials, *Anal. Chem.* 39, 1719(1967)
- 13) M.W.Weatherburn: Phenol-hypochloride reaction for determination of ammonia, *Anal. Chem.* 39, 971(1967)
- 14) K.Yoshizumi et al.: Determination of nitrate by a flow system with a chemiluminescent NO_x analyser, *Anal. Chem.* 57, 737(1985)
- 15) A.W.Stelson et al.: A note on the equilibrium relationship between ammonia, nitric acid and particulate ammonium nitrate, *Atmos. Environ.* 13, 369 (1979)
- 16) A.W.Stelson and J.H.Seinfeld: Relative humidity and pH dependence of the vapor pressure of ammonium nitrate-nitric acid solution at 25°C, *Atmos. Environ.* 16, 993(1982)
- 17) A.W.Stelson and J.H.Seinfeld: Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant, *Atmos. Environ.* 16, 2507(1982)
- 18) K.Yoshizumi and T.Okita: Quantitative estimation of sodium and ammonium nitrate, ammonium chloride and ammonium sulfate in ambient particulate matter, *J. Air Pollut. Control Assoc.* 33, 224(1983)
- 19) K.Yoshizumi and A.Hoshi: Size distributions of ammonium nitrate and sodium nitrate in atmospheric aerosols, *Environ. Sci. Technol.* 19, 258(1985)
- 20) A.H.Moskowitz: Particle size distribution of nitrate aerosols in the Los Angeles air basin, U.S. Environmental Protection Agency, EPA-600/3-77-053 (1977)
- 21) C.W.Spicer et al.: Sampling methodology for atmospheric particulate nitrates, U.S. Environmental Protection Agency, EPA/600/2-78/367(1978)
- 22) R.M.Endlich et al.: A long range air pollution transport model for Eastern North America-I. sulfur oxides, *Atmos. Environ.* 18, 2345(1984)
- 23) K.Yoshizumi et al.: Characterization of atmospheric aerosols in Chichi of the Ogasawara (Bonin) islands, *At-*

mos. Environ. 20, 151 (1986)

- 24) 新井久雄他：道路周辺地域における浮遊粉じんの挙動（第4報）浮遊粉じん及び含有成分の粒径分布，第25回大気汚染学講演要旨集 431 (1984)
- 25) R. C. Robbins et al.: The conversion of sodium chloride to hydrogen chloride in the atmosphere, J. Meteorol. 16, 53 (1959)